

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-015713

(43)Date of publication of application : 18.01.2002

(51)Int.Cl.

H01M 2/02
H01M 2/08
H01M 2/34
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-200263

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 30.06.2000

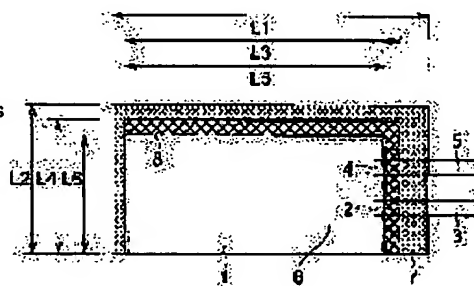
(72)Inventor : KISHI TAKASHI
SATO YUJI

(54) LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium ion secondary battery with high safety which can restrain an exterior material from swelling when gas is generated due to storage or use under high temperature environment or overcharge or the like.

SOLUTION: With the lithium ion secondary battery which seals an electrode group 1 consisting of a positive electrode and a negative electrode capable of storing and releasing lithium and a separation layer electrically separating the positive electrode and the negative electrode and at the same time capable of conducting lithium ions, inside an exterior material 6 by heat seal, a peeling seal part 8 exists inside a heat seal part 7 having a low peeling strength compared with the heat seal part 7.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-15713

(P2002-15713A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
H 0 1 M	2/02	H 0 1 M	K 5 H 0 1 1
	2/08		K 5 H 0 2 2
	2/34		A 5 H 0 2 9
	10/40	10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2000-200263(P2000-200263)	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(22) 出願日	平成12年6月30日(2000.6.30)	(72) 発明者	岸 敬 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
		(72) 発明者	佐藤 優治 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
		(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

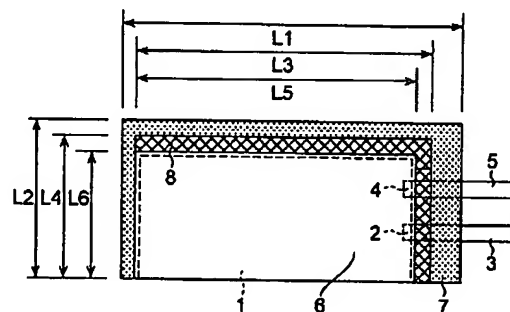
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高温環境下での貯蔵や使用、あるいは過充電等によりガスが発生した際に外装材が膨れるのを抑制することが可能な安全性の高いリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 リチウムを吸蔵放出可能な正極及び負極と、前記正極及び前記負極を電気的に隔てると共に、リチウムイオンの導通が可能なセパレート層とを有する電極群1を、外装材6内にヒートシールにより密封したリチウムイオン二次電池において、前記ヒートシール部7の内側に、前記ヒートシール部7に比べて低い剥離強度を有する剥離シール部8が存在することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムを吸蔵放出可能な正極及び負極と、前記正極及び前記負極を電氣的に隔てると共に、リチウムイオンの導通が可能なセパレート層とを有する電極群を、外装材内にヒートシールにより密封したリチウムイオン二次電池において、前記ヒートシール部の内側に、前記ヒートシール部に比べて低い剥離強度を有する剥離シール部が存在することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】 リチウムを吸蔵放出可能な正極及び負極と、前記正極及び前記負極を電氣的に隔てると共に、リチウムイオンの導通が可能なセパレート層とを有する電極群を、外装材内にヒートシールにより密封したリチウムイオン二次電池において、前記ヒートシール部の内側に、前記ヒートシール部に比べて低い剥離強度を有する剥離シール部が存在し、かつ前記剥離シール部の一部は、これの剥離により二次電池の電流経路が遮断される電流遮断機構を担うことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】 前記剥離シール部の剥離強度は、2～12 N/cm の範囲内であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ノートパソコン、携帯電話等の小型電子機器が急速に普及し、モバイルコンピューティング化が進行しつつある。こうした電子機器の駆動用電源として、充放電が可能な二次電池が用いられている。かかる二次電池としては、リチウム複合金属酸化物を含む正極を用い、かつリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を負極とするリチウムイオン二次電池が開発実用化され、多く使用されている。

【0003】このリチウムイオン二次電池には、2種類の形態が知られている。一つ目は、正極と負極の間にセパレータを介在させて電極群を構成し、この電極群に、非水溶媒にリチウム塩を電解質として溶解させたものからなる非水電解液を含浸させたものである。2つ目は、正負極間にリチウムイオン導伝性のポリマー電解質を介在させた電極群が用いられるものである。

【0004】前記電極群の形態としては、円筒状に捲回したもの、円筒状に捲回したのちに押し潰して扁平にしたもの、短冊状の正負極とセパレータを積層したものなどが知られている。

【0005】前記電極群を収納するための外装材としては、金属製の缶もしくはケース、樹脂層と金属層の多層構造を持つラミネートシートなどが使用されている。中でも、ラミネートシートを外装材として使用する二次電

池は、軽量であることから多くの用途に用いられつつある。

【0006】しかしながら、ラミネートシートからなる外装材を備えたリチウムイオン二次電池は、金属製の缶やケースを外装材として用いるリチウムイオン二次電池と比較して外装材の耐圧性が低く、内圧が上昇すると外装材が膨れ、さらには破裂を生じる危険性があるという問題点を有する。高温下での貯蔵や使用により電極群からガスが発生すると、外装材が膨れる。このとき、外に向かって膨張するだけのスペースがない場合は、外装材が破れて電池が使用できない状態になることもある。また、過充電等の異常事態により多量にガスが発生すると、外装材が膨れて破裂に至るだけでなく、外装材の破裂に伴って内容物が飛散したり、発火等の危険な状態に陥ることもある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高温環境下での貯蔵や使用、あるいは過充電等によりガスが発生した際に外装材が膨れるのを抑制することが可能な安全性の高いリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る第1のリチウムイオン二次電池は、リチウムを吸蔵放出可能な正極及び負極と、前記正極及び前記負極を電氣的に隔てると共に、リチウムイオンの導通が可能なセパレート層とを有する電極群を、外装材内にヒートシールにより密封したリチウムイオン二次電池において、前記ヒートシール部の内側に、前記ヒートシール部に比べて低い剥離強度を有する剥離シール部が存在することを特徴とするものである。

【0009】ヒートシール部及び剥離シール部の剥離強度は、JIS K 7125に規定される方法で測定される。なお、前記剥離シール部の剥離強度は、内圧上昇等で剥離した後に測定することは困難であるため、内圧上昇等による剥離が生じる前の状態、例えばユーザによる使用開始前（出荷後、ユーザにより初めて充電ないし放電がされる前）に測定される。また、前記剥離シール部が内圧上昇等により剥離することによって、外装材内に新たに空間部分が形成される。

【0010】本発明に係る第1のリチウムイオン二次電池によれば、高温環境下での貯蔵や使用、過充電等によりガスが発生した際、前記剥離シール部が剥離して外装材の内容積を増加させることができるため、内圧上昇分を吸収することができる。その結果、密閉のためのシール部が剥離して外装材の密閉性が損なわれるという事態を招くことなく、外装材の膨れを抑制することができる。

【0011】なお、内圧は外装材内に均等にかかるため、剥離シール部は電極群の外周全てに沿って形成して

も良いし、電極群外周の一部に沿って形成することでもできる。

【0012】本発明に係る第2のリチウムイオン二次電池は、リチウムを吸蔵放出可能な正極及び負極と、前記正極及び前記負極を電氣的に隔てると共に、リチウムイオンの導通が可能なセパレート層とを有する電極群を、外装材内にヒートシールにより密封したリチウムイオン二次電池において、前記ヒートシール部の内側に、前記ヒートシール部に比べて低い剥離強度を有する剥離シール部が存在し、かつ前記剥離シール部の一部は、これの剥離により二次電池の電流経路が遮断される電流遮断機構を担うことを特徴とするものである。

【0013】本発明に係る第2のリチウムイオン二次電池によれば、高温環境下での貯蔵や使用、過充電等によりガスが発生した際、剥離シール部が剥離して外装材の内容積を増加させることができるため、内圧上昇分を吸収することができ、外装材の膨れを抑制することができる。また、剥離シール部の剥離により二次電池の電流経路を断ち切ることができるため、過充電のような異常電流を遮断することができる。従って、二次電池の安全性をより向上することができる。

【0014】前記第2のリチウムイオン二次電池においては、電流遮断機構を作動させるための剥離シール部（第1の剥離シール部）とは別に剥離シール部（第2の剥離シール部）を有する。第1の剥離シール部の剥離強度は、第2の剥離シール部の剥離強度に比べて高くすることが好ましい。このような構成にすることによって、高温貯蔵等によるガス発生で第2の剥離シール部のみを剥離させることができるため、電池機能を停止させることなく、外装材の膨れを抑制することができる。また、過充電等による急激なガス発生で第1の剥離シール部を剥離させて電流経路を断つことができるため、二次電池の安全性をより向上することが可能となる。

【0015】本発明に係る第3のリチウムイオン二次電池は、リチウムを吸蔵放出可能な正極及び負極と、前記正極及び前記負極を電氣的に隔てると共に、リチウムイオンの導通が可能なセパレート層と、外部引き出しタブ及び前記正極に接続される内部タブを有する正極端子と、外部引き出しタブ及び前記負極に接続される内部タブを有する負極端子とを有する電極群を、外装材内に、前記正極及び前記負極双方の前記外部引き出しタブが前記外装材から延出された状態でヒートシールにより密封したリチウムイオン二次電池において、前記ヒートシール部の内側に、前記ヒートシール部に比べて低い剥離強度を有する剥離シール部が存在し、前記正極端子及び前記負極端子のうち少なくとも一方の電極端子は、前記内部タブと前記外部引き出しタブとを重ねあわせ、その重なり部分を前記剥離シール部のうちの一部に介在させることにより、前記内部タブと前記外部引き出しタブとの電氣的接続を確保していることを特徴とするものである。

【0016】本発明に係る第3のリチウムイオン二次電池によれば、高温環境下での貯蔵や使用、過充電等によりガスが発生した際、前記剥離シール部が剥離して外装材の内容積を増加させることができるため、内圧上昇分を吸収することができ、外装材の膨れを抑制することができる。また、前記剥離シール部の剥離により前記電極端子の内部タブと外部引き出しタブが離れ、電極端子の電氣的接続を断ち切ることができるため、過充電のような異常電流を遮断することができる。従って、二次電池の安全性をより向上することができる。

【0017】前記第3のリチウムイオン二次電池においては、電極端子の電氣的接続を確保するための剥離シール部（第1の剥離シール部）とは別に剥離シール部（第2の剥離シール部）を有する。第1の剥離シール部の剥離強度は、第2の剥離シール部の剥離強度に比べて高くすることが好ましい。このような構成にすることによって、高温貯蔵等によるガス発生で第2の剥離シール部のみを剥離させることができるため、電池機能を停止させることなく、外装材の膨れを抑制することができる。また、過充電等による急激なガス発生で第1の剥離シール部を剥離させて電極端子の電氣的接続を断つことができるため、二次電池の安全性をより向上することが可能となる。

【0018】前記第1～第3のリチウムイオン二次電池において、前記剥離シール部の剥離強度は、 $2 \sim 12 \text{ N/cm}$ の範囲内にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。剥離シール部の剥離強度を 2 N/cm 未満にすると、初充電等の通常の使用下における僅かな内圧上昇で剥離シール部が剥離する恐れがある。外装材内に不必要な空間が形成されると、外装材内の電極群の位置がずれ易くなり、電極群の破損等の不具合が生じ易くなる。一方、剥離シール部の剥離強度が 12 N/cm を超えると、内圧が上昇した際に剥離シール部が速やかに剥離せず、外装材が膨れる恐れがある。特に、過充電等の異常使用の場合、比較的内圧上昇が緩やかな初期の時点で剥離シール部を剥離させることが困難となるため、その後生じる急激な内圧上昇により破裂に至る危険性がある。異常使用時の安全性をより向上させる観点から、剥離シール部の剥離強度は、 $4 \sim 8 \text{ N/cm}$ の範囲内にすることがより好ましい。

【0019】前記第1～第3のリチウムイオン二次電池において、前記密封のためのヒートシール部（以下、密封シール部と称す）の剥離強度は、 15 N/cm 以上にすることが好ましい。密封シール部の剥離強度を 15 N/cm 未満にすると、内圧が上昇した際に剥離シール部のみならず密封シール部も開いて不必要な電池機能の停止及び内容物の飛散を招く恐れがある。また、密封シール部の剥離強度が 25 N/cm を超えると、内部短絡等に起因して剥離シール部により吸収しきれない大きな内圧上昇が生じた際、内容物が勢い良く飛散するような破

裂を生じる危険性が增大する恐れがある。よって、密封シール部の剥離強度は、 $15 \sim 25 \text{ N/cm}$ の範囲内にすることがより好ましい。さらに好ましい範囲は、 $15 \sim 20 \text{ N/cm}$ である。

【0020】前記第1～第3のリチウムイオン二次電池において、剥離シール部の面積は、想定されるガス発生量によって決定される。ガス発生量は電池内に收容されている発電体の総量、すなわち電池容量に依存する。しかしながら、大きな容量を有する電池では、外部からの加熱が部分的に伝達されたり、電池内不具合が部分的に生じることがあり、必ずしも電池内に収納された電極群すべてがガス発生に関わるとは限らない。よって、 300 mAh 以上の容量を有する電池においては、小面積の剥離シール部により外装材の膨れを抑制することが可能であるが、より高い安全性を確保する観点から、剥離シール部の面積を 20 mm^2 以上にすることが好ましい。一方、電池内に收容された電極群すべてがガス発生に関わることが想定される使用状態においては、ガス発生の原因となる電極群の容量を $A \text{ (mAh)}$ とした際に剥離シール部の面積を $A/10 \text{ (mm}^2\text{)}$ 以上にすることが好ましい。剥離シール部の面積を $A/10 \text{ (mm}^2\text{)}$ 未満にすると、剥離シール部が開いても電極群から発生したガスを吸収しきれないことがあるからである。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明に係るリチウムイオン二次電池を図1～図3を参照して説明する。

【0022】図1は本発明に係るリチウムイオン二次電池の一例を示す平面図で、図2は図1のリチウムイオン二次電池を示す断面図で、図3は図1のリチウムイオン二次電池の作用を説明するための部分断面図である。

【0023】電極群1は、リチウムを吸蔵放出可能な正極及びリチウムを吸蔵放出可能な負極をその間に、前記正極及び前記負極を電気的に隔てると共に、リチウムイオンの導通が可能なセパレート層を介在させ、偏平形状に捲回した構造を有する。正極端子は、前記正極に接続されている帯状の正極内部タブ2と、前記正極内部タブ2に重ねられる帯状の外部引き出し用正極タブ3とから構成される。一方、負極端子は、前記負極に接続されている帯状の負極内部タブ4と、前記負極内部タブ4に溶接された帯状の外部引き出し用負極タブ5とから構成される。このような電極群1は、外装材6で正負極双方の外部引き出し用タブが前記外装材6から延出するように被覆される。前記外装材6の3辺の開口部は、ヒートシールにより封止される。密閉のためのヒートシール部7と電極群1の長辺の間、並びに前記ヒートシール部7と電極群1における正負極端子を有する短辺の間には、易剥離シール部8が形成されている。易剥離シール部8の剥離強度は、前記ヒートシール部7の剥離強度に比べて低くなっている。ところで、正極内部タブ2と前記外部引き出し用正極タブ3とが重ね合わされた箇所は、前記

易剥離シール部8の間に介在されているため、前記易剥離シール部8で押え込まれている。このため、内部タブ2と外部引き出しタブ3とは、電気的に接続されている。

【0024】このようなリチウムイオン二次電池において、高温環境下での貯蔵や使用、あるいは過充電等によりガスが発生した際、前記易剥離シール部8の一部が剥離して外装材6の空間部分を増加させることができるため、内圧上昇分を吸収することができる。その結果、外装材6の膨れを抑制することができると共に、ヒートシール部全体が剥離して外装材6の密閉性が損なわれることにより電池機能が失われるのを回避することができる。

【0025】また、前記リチウムイオン二次電池は、過充電等により多量のガスが急激に発生すると、前記易剥離シール部8全体が剥離するため、図3に示すように正極内部タブ2と外部引き出し用正極タブ3とを引き離すことができ、これらの電気的接続を断つことができる。その結果、電池機能を停止することができるため、それ以上の充電を遮断することができ、破裂及び発火を未然に防ぐことができる。

【0026】なお、前述した図1、2においては、電極群の長辺及び正負極端子が接続された短辺に沿って易剥離シール部を形成したが、外装材の膨れを回避するのに必要な面積が確保されている限り、易剥離シール部の配置はいかなるものにもすることができる。例えば、電極群の長辺のみや、正負極端子が接続された短辺のみとすることができる。

【0027】以下において正極、負極、セパレート層、電極群、外装シート袋について説明する。

【0028】1) 正極

正極は、正極層が集電体の片面もしくは両面に形成されてなる構造を有する。

【0029】前記正極層は、リチウムを吸蔵放出可能な活物質、導電材及び結着剤を含む。

【0030】前記正極活物質としては、種々の酸化物、たとえばリチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有鉄酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムマンガン複合酸化物およびこれらにフッ素、ホウ素等を添加した酸化物を用いることができる。特に、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物(例えば $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)、リチウム含有コバルト酸化物(例えば LiCoO_2)、リチウムマンガン複合酸化物(例えば LiMn_2O_4)を用いると、高電圧が得られるために好ましい。

【0031】前記導電剤としては、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。

【0032】前記結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、エチレンプロピレンジエン共重合体(EPDM)等を用いることができる。

【0033】前記正極活物質、前記導電材および前記結着剤の配合割合は、正極活物質80～96重量%、導電材3～15%、結着剤2～6%の範囲が好ましい。

【0034】前記集電体としては、アルミニウム、ステンレス、ニッケル等の有孔もしくは無孔の箔を用いることができる。

【0035】前記正極は、例えば、前記正極活物質、前記導電材および前記結着剤を適当な溶媒に混合して得られる塗液を前記集電体上に塗布し、乾燥することによって作製される。前記混合は、回転羽根式攪拌器、ボールミル等を用いて行うことができる。さらに、塗布、乾燥した後、加圧プレスして充填密度を高めることもできる。

【0036】2) 負極

負極は、負極層が集電体の片面もしくは両面に形成されてなる構造を有する。前記負極層は、活物質及び結着剤を含む。

【0037】前記活物質としては、例えば、リチウムを吸蔵放出可能な炭素質物（例えば、黒鉛、コークス、あるいは熱硬化性樹脂、等方性ピッチ及びメソフェーズピッチのいずれかを熱処理した炭素質物）を用いることができる。また、金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物を用いることもできる。例えば、すず化合物、ケイ素酸化物、すず硫化物、チタン硫化物、リチウムコバルト窒化物、リチウム鉄窒化物等である。

【0038】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等を用いることができる。

【0039】前記負極活物質および前記結着剤の配合割合は、炭素質物90～98重量%、結着剤2～10重量%の範囲が好ましい。

【0040】前記集電体としては、銅、ステンレス、ニッケル等の有孔もしくは無孔の箔を用いることができる。

【0041】前記負極は、例えば、前記負極活物質及び前記結着剤を適当な溶媒に混合して得られる塗液を前記集電体上に塗布し、乾燥することによって作製される。前記混合は、回転羽根式攪拌器、ボールミル等を用いて行うことができる。さらに、塗布、乾燥した後、加圧プレスして充填密度を高めることもできる。

【0042】3) セパレート層
セパレート層としては、電解液が保持された多孔質シート、電解液を高分子によりゲル化したゲル電解質シート等を用いることができる。

【0043】前記多孔質シートに電解液を保持したものは、多孔質シートと電解液から構成される。

【0044】前記多孔質シートとしては、ポリオレフィン、セルロース等の多孔質フィルムもしくは不織布を用いることができる。前記ポリオレフィンとしては、ポリ

エチレン、ポリプロピレン等を挙げることができる。多孔質シートの厚さは10～30μmが好ましい。

【0045】前記ゲル電解質シートとしては、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリアクリロニトリル(PAN)等を用いて、電解液をゲル化したものを用いることができる。

【0046】前記電解液は塩と溶媒から構成される。前記塩として六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)等を用いることができる。前記溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ビニリデンカーボネート、ジメトキシエタン、アセトニトリル等を用いることができる。塩濃度としては0.75～3モル/Lが好ましい。

【0047】前記電解液は、前記正極、前記負極等を積層したのちに加えることもできる。特に、多孔質シートに保持させる場合は、前記正極、前記負極と多孔質シートを積層して外装シート袋に収めた後に添加を行うのが好ましい。

【0048】4) 電極群

電極群は、前記正極と、前記負極と、前記正極及び前記負極の間に配置される前記セパレート層とから構成される。

【0049】かかる電極群は、例えば、以下に説明する方法により作製される。

【0050】前記正極および前記負極をその間に多孔質シートもしくはゲル電解質シートを介させて扁平形状に捲回するか、渦巻状に捲回したのちに径方向に圧縮するか、一回以上折り曲げる。得られた扁平状物の積層方向に加熱成型を施すことにより、扁平状物を一体化させ、必要に応じて電解液を加えて電極群を得る。

【0051】前記加熱成型は、扁平状物を外装材シート袋に収納してから行っても良いし、収納前に行っても良い。

【0052】前記加熱成型は、プレス成型、あるいは成型型へのはめ込み等により行うことができる。

【0053】前記加熱成型の温度は40～120℃の範囲にするのが好ましい

5) 外装材

外装材は、例えば、ヒートシール面に熱可塑性樹脂が配されたシートから構成することができる。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等を挙げることができる。

【0054】前記シートとしては、例えば、金属層と前記金属層の片面もしくは両面に配置された樹脂層とからなるものを挙げることができる。前記金属層は、水分を遮断するとともにシートに強度を与える役割をなす。前記金属層は、例えばアルミニウム、ステンレス、銅、

鉄、ニッケルを用いることができる。特に軽量なアルミニウムが好ましい。また2種以上の金属から形成することもできる。前記樹脂層は、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等から形成することができる。前記樹脂層は1種類または2種類以上の樹脂から形成することができる。

【0055】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

【0056】(実施例1) 平均粒径 $5\mu\text{m}$ のリチウムニッケルコバルト酸化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)粉末 91重量%、アセチレンブラック3重量%、グラファイト3重量%及びポリフッ化ビニリデン3重量%をN-メチルピロリドンに加えて混合してスラリーとし、このスラリーを $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布後、熱風乾燥してN-メチルピロリドンを除去し、プレスし、カットすることにより正極を作製した。

【0057】また、メソフェーズピッチを原料としたメソフェーズ炭素繊維をアルゴン雰囲気下で 600°C にて熱処理後、平均粒径 $20\mu\text{m}$ に粉碎し、不活性雰囲気下で 3000°C にて黒鉛化することにより炭素質物を製造した。

【0058】前記炭素質物96.7重量%をスチレンブタジエンゴム2.2重量%およびカルボキシメチルセルロース1.1重量%と共に混合し、水を溶媒として使用してスラリーとし、これを銅箔からなる集電体の両面に塗布後、乾燥した。これをプレスし、カットすることにより負極を作製した。

【0059】前記正極、前記負極に帯状のリードを溶接して正極タブ、負極タブとなした。前記正極タブにはアルミニウムリードを、前記負極タブにはニッケルリードを用いた。

【0060】前記正極、ポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータおよび前記負極をそれぞれこの順序で積層してスパイラル状に捲回した後、偏平状に成形し、電解液未含浸の電極群を作製した。この電極群を 90°C に加熱しながら $13\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力でプレス成形した。

【0061】また、エチレンカーボネート(EC)及びγ-ブチロラクトン(BL)の混合溶媒(体積比率25:75)に電解質としての四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF_4)を $1.5\text{mol}/\text{L}$ 溶解することにより非水電解液を調製した。

【0062】アルミニウム箔の両面をポリプロピレンで覆った厚さ $100\mu\text{m}$ のラミネートフィルムを長辺を折り返しにより閉じた後、これにより電極群を被覆した。次いで、3辺の開口部のうち、正負極タブが挟まれている短辺を除く2辺に以下に説明する条件でヒートシールを施し、袋状に加工した。2辺の外端から幅 5mm の部分に 200°C でヒートシールを行い、JIS K 71

25による剥離強度が $16\text{N}/\text{cm}$ のヒートシール部を形成した。長辺側のヒートシール部の内側から幅 2mm までの領域に 165°C でヒートシールを施すことにより、JIS K 7125による剥離強度が $6\text{N}/\text{cm}$ の易剥離シール部を形成した。

【0063】次いで、前記正極タブを外装材の外端から 6mm の位置で切断し、外装材の内面に前記正極タブの先端から 4mm までを接着した。前記正極タブが接着された内面と対向する内面に前記正極タブと 2mm 長重なり合い、かつ先端が外装材から延出されるように外部引出し用正極タブを接着した。

【0064】ひきつづき、前記外装材内の電極群に 80°C の真空乾燥を8時間行った後、前記電解液を注入した。

【0065】前記外装材の開口している残り一辺を、この辺から正負極双方の外部引出し用タブが延出されている状態で、外端から 5mm の幅を 200°C でヒートシールを施した。次いで、このヒートシール部の内側 3mm 幅を 180°C でヒートシールすることにより易剥離シール部を形成した。さらに、この辺を $15\text{kg}/\text{cm}^2$ でプレスし、易剥離シール部分に挟まれている正極タブと外部引出し用正極タブとの接触を確実なものとした。この易剥離シール部のJIS K 7125による剥離強度は、 $8\text{N}/\text{cm}$ であった。このようにして組み立てられたリチウムイオン二次電池は、前述した図1及び図2に示す構造を有し、外形の長辺 L_1 が 62mm で、短辺 L_2 が 35mm で、長辺側の易剥離シール部の長さ L_3 が 52mm で、短辺側の易剥離シール部の長さ L_6 が 28mm で、封止領域(ヒートシール部と易剥離シール部)を除く領域の長辺 L_5 が 49mm で、前記領域の短辺 L_4 が 28mm であった。また、易剥離シール部の合計面積は 188mm^2 であった。また、このリチウムイオン二次電池の容量は、 575mAh である。

【0066】このリチウムイオン二次電池を 45°C 下で2時間放置した後、 0.2C (115mA)で 4.2V 充電を定電流・定電圧制御により合計時間15時間行った。その後、7日間の 20°C 貯蔵を行い、 20°C 下で 0.2C で 3V まで放電し、リチウムイオン二次電池を製造した。

【0067】このリチウムイオン二次電池に 0.2C (115mA)で 4.2V 充電を定電流・定電圧制御により合計時間15時間行った後、 80°C 下で7日間の貯蔵を行った後、易剥離シール部の剥離状況と、密閉シール部の剥離状況と、電池厚さを測定し、その結果を下表1に示す。

【0068】さらに、同一のリチウムイオン二次電池を製造し、 0.2C (115mA)で 4.2V 充電を定電流・定電圧制御により合計時間15時間行った後、 1C にて 15V まで定電流で充電を行う過充電試験を行い、易剥離シール部の剥離状況、密閉シール部の剥離状況、

回路遮断の状況を観測し、その結果を下記表1に示す。

【0069】（実施例2）長辺側の易剥離シール部（この易剥離シール部の長さはL3である）の剥離強度を密封シール部と等しくすること以外は、前述した実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。製造された実施例2の二次電池に前述した実施例1で説明したのと同様の80℃貯蔵試験と、過充電試験を行い、その結果を下記表1に示す。

【0070】（実施例3）200℃でヒートシールを施すことにより易剥離シール部の剥離強度を16N/cmにし、かつエンボスタイプの200℃ヒートシールを施して密閉シール部の剥離強度を22N/cmにすること以外は、前述した実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。製造された実施例3の二次電池に前述した実施例1で説明したのと同様の80℃貯蔵試験と、過充電試験を行い、その結果を下記表1に示す。

【0071】（実施例4）正極タブと外部引出し用正極タブを溶接し、かつ短辺側の易剥離シール部（この易剥離シール部の長さはL6である）の剥離強度を密閉シール部の剥離強度と等しくすること以外は、前述した実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。製造された実施例4の二次電池に前述した実施例1で説明したのと同様の80℃貯蔵試験と、過充電試験を行い、その結果を下記表1に示す。

【0072】（実施例5）正極タブと外部引出し用正極タブを溶接し、かつ易剥離シール部のヒートシール温度を下げて剥離強度を1.5N/cmとすること以外は、前述した実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。製造された実施例5の二次電池に前述した実施例1で説明したのと同様の80℃貯蔵試験と、過充電試験を行い、その結果を下記表1に示す。

*

*【0073】（実施例6）正極タブと外部引出し用正極タブを溶接し、かつ易剥離シール部のヒートシール温度を下げ、さらに熱融着部を網目状として実質的熱融着面積を50%にすることにより、剥離強度を0.8N/cmとすること以外は、前述した実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。製造された実施例5の二次電池に前述した実施例1で説明したのと同様の80℃貯蔵試験と、過充電試験を行い、その結果を下記表1に示す。

10 【0074】（実施例7）正極タブと外部引出し用正極タブを溶接し、かつ実施例1の二次電池の長辺側の易剥離シール部（この易剥離シール部の長さはL3である）の内10mm×8mmのみを易剥離シール部として残り、それ以外の領域を密閉のためのシール部とすること以外は、前述した実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。製造された実施例7の二次電池に前述した実施例1で説明したのと同様の80℃貯蔵試験と、過充電試験を行い、その結果を下記表1に示す。

20 【0075】（比較例）正極タブと外部引出し用正極タブを溶接し、かつ易剥離シール部の熱溶着温度を200℃として密閉シール部と同じ剥離強度にすること以外は、前述した実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。製造された比較例の二次電池に前述した実施例1で説明したのと同様の80℃貯蔵試験と、過充電試験を行い、その結果を下記表1に示す。

【0076】なお、表1の過充電試験時の破裂の項目において、実施例4～7及び比較例の二次電池については、破裂に至るまでの時間を示した。

【0077】

【表1】

	易剥離シール部の剥離強度 (N/cm)		易剥離シール部の面積 (mm ²)	外縁部の剥離強度 (N/cm)	初充電時の剥離	80℃貯蔵試験		過充電試験		
	長辺	タブ				剥離	電池厚さ (mm)	剥離	破裂*	回路遮断
実施例1	6	8	188	16	なし	あり	3.70	あり	なし	あり
実施例2	なし(16)	8	84	16	なし	あり	3.75	あり	なし	あり
実施例3	16	16	188	22	なし	あり	3.70	あり	僅か液漏れ	あり
実施例4	6	なし(16)	104	16	なし	あり	3.74	あり	90分	なし
実施例5	1.5	1.5	188	16	あり	剥離済	3.71	剥離済	104分	なし
実施例6	0.8	0.8	188	16	あり	剥離済	3.70	剥離済	101分	なし
実施例7	6	なし(16)	80	16	なし	あり	4.20	あり	85分	なし
比較例	なし(16)	なし(16)	—	16	—	—	4.63	—	75分	なし

*）実施例4～7及び比較例においては、破裂に至るまでの時間（分）を示す。

【0078】表1より明らかなように、実施例1～4、7及び比較例の二次電池は、初充電時に易剥離シール部は剥離せず、通常の充電が行えた。また、表1には記載しなかったが、初充電に続く充放電でも易剥離シール部

が開くことなく通常の充放電を行うことができた。一方、実施例5～6の二次電池は、初充電中に易剥離シール部が剥離したものの、通常の充電が行えた。

【0079】80℃下における7日間にわたる貯蔵試験

では、実施例1～4、7の二次電池は、すべて易剥離シール部が開いて外装材の膨れを比較例の二次電池に比べて抑えることができた。また、実施例5、6の二次電池は、初充電中に既に易剥離シール部が剥離しており、この剥離により形成された空間によって外装材の膨れを抑制することができた。一方、易剥離シール部を持たない比較例の二次電池は、大きな膨れを示した。

【0080】過充電試験においては、実施例1および2の二次電池において、過充電中に易剥離シール部が剥離すると共に、短辺の易剥離シール部における回路遮断が機能して、それ以上の過充電を防止して電池の破裂には至らなかった。実施例3の二次電池では回路遮断が機能するタイミングが遅かったため密閉部分に亀裂が生じて僅かではあるが液漏れを生じた。実施例4～6の二次電池は、回路遮断機構が組み込まれていないため、この試験では電池の破裂を起こした。但し、実施例4～6の二次電池は、易剥離シール部の剥離によりもたらされる空間により内圧上昇を十分でないものの、吸収することができるため、破裂に至るまでの時間を比較例の二次電池に比べて遅らせることができた。一方、比較例の二次電池は、短時間のうちに破裂を生じた。

*

*【0081】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、高温貯蔵、過充電等によりガスが発生した際に外装材の膨れを抑制することができ、安全性が向上されたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るリチウムイオン二次電池の一例を示す平面図。

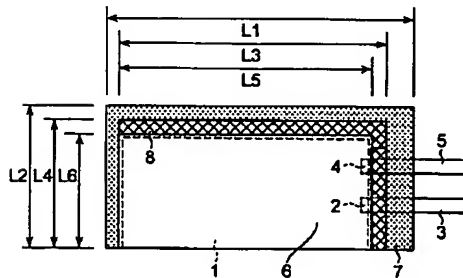
【図2】図1のリチウムイオン二次電池を示す断面図。

【図3】図1のリチウムイオン二次電池の作用を説明するための部分断面図。

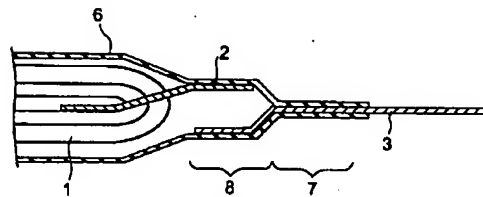
【符号の説明】

- 1…電極群、
- 2…正極タブ、
- 3…外部引出し用正極タブ、
- 4…負極タブ、
- 5…外部引出し用負極タブ、
- 6…外装材、
- 7…密閉のためのヒートシール部、
- 8…易剥離シール部。

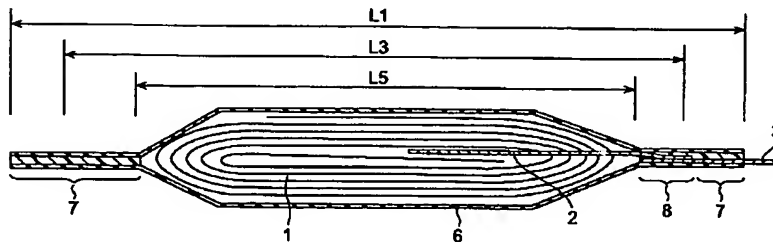
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) SH011 AA13 CC02 CC10 DD13 FF02
GG09 HH11 HH13 KK00
SH022 AA09 BB12 CC02 CC12 KK01
SH029 AJ12 AK03 AL01 AL06 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ04 BJ12
DJ03 DJ12 HJ00 HJ12